

водимости образцов. Установлено, что ход зависимостей является характерным для семейства BIMEVOX: до определенной суммарной концентрации допантов проводимость растет, а при больших концентрациях наблюдается заметное снижение электропроводности. Показано, что с ростом величины отношения концентрации железа к концентрации хрома, электропроводность образцов увеличивается.

По результатам данной работы определены образцы с наибольшей электропроводностью и установлено наилучшее соотношение концентраций хрома и железа при двойном замещении ванадия в ванадате висмута.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы».

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

$\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu).

Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А.

Уральский государственный университет
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

Целью данной работы явилось изучение структуры и свойств замещенных кобальтитов состава $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$, где Me = Fe, Ni, Cu.

Синтез образцов с шагом по $x=0.1$ проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Для синтеза в качестве исходных веществ использовали оксиды Sm_2O_3 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , CuO , карбонат бария BaCO_3 , металлический кобальт, оксалат железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и ацетат никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$. Заключительный отжиг проводили в температурном интервале 1273–1373 К на воздухе. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программы “CelRef 4.0”, уточнение - методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе “Fullprof 2008”.

Области гомогенности полученных твердых растворов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) представлены в таблице 1.

Таблица 1

Области гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$)

образец	содержание 3d-металла	элементарная ячейка
$\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$	$0.0 \leq x \leq 0.5$	орторомбическая (<i>пр грPmmm</i>)
	$0.6 \leq x \leq 1.1$	тетрагональная (<i>пр грP4/mmm</i>)
$\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$	$0.0 \leq x \leq 0.6$	орторомбическая (<i>пр грPmmm</i>)
$\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$	$0.0 \leq x \leq 0.2$	орторомбическая (<i>пр грPmmm</i>)
	$0.3 \leq x \leq 1.2$	тетрагональная (<i>пр грP4/mmm</i>)

Для всех однофазных образцов получены зависимости параметров элементарной ячейки от состава твердого раствора. Для сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ с $x = 0.0; 0.2; 0.4$ и 0.8 рассчитаны структурные параметры.

Методом термогравиметрического анализа исследована кислородная нестехиометрия (δ) твердых растворов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$, как функция температуры при $P(\text{O}_2) = 0.21$ атм. Абсолютное значение кислородной нестехиометрии определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода и окислительно-восстановительного титрования. Установлено, что постепенное увеличение концентрации ионов железа и никеля в образцах приводит к увеличению кислородной нестехиометрии δ , а при введении меди наблюдается уменьшение данной величины.

Исследована химическая устойчивость оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.4; 1.1; 1.9; 2.0$) по отношению к материалу электролита топливного элемента в интервале температур 1173–1373 К. Показано, что данные образцы нельзя использовать в качестве электродов топливных элементов, где электролитом является стабилизированный оксид циркония $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$. Если же в качестве электролита выступает стабилизированный оксид церия $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$, то использование подобных электродов возможно.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» и гранта РФФИ 09-03-00620.